

539,341

Rec'd PCT/PTO 16 JUN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局(43)国際公開日  
2004年7月22日 (22.07.2004)

PCT

(10)国際公開番号  
WO 2004/061142 A1

(51)国際特許分類: C22C 19/00, H01M 4/38, 4/24

(21)国際出願番号: PCT/JP2003/017024

(22)国際出願日: 2003年12月26日 (26.12.2003)

(25)国際出願の言語: 日本語

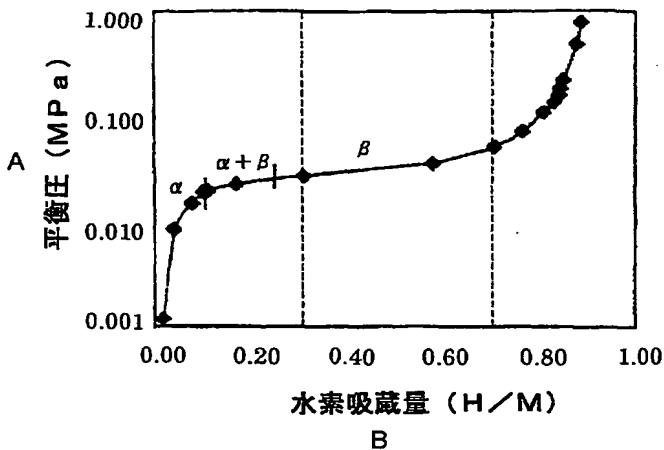
(26)国際公開の言語: 日本語

(30)優先権データ:  
特願 2002-379008  
2002年12月27日 (27.12.2002) JP(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井金属  
鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO.,  
LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎1丁目11  
番1号 Tokyo (JP).(72)発明者; および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 向井 大輔  
(MUKAI,Daisuke) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県 上尾市原市 1333-2 三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP).  
安田 清隆 (YASUDA,Kiyotaka) [JP/JP]; 〒362-0021  
埼玉県 上尾市 原市 1333-2 三井金属鉱業株式会社  
内 Saitama (JP). 和田 充弘 (WADA,Mitsuhiko) [JP/JP];  
〒362-0021 埼玉県 上尾市 原市 1333-2 三井金属鉱  
業株式会社内 Saitama (JP). 田平 泰規 (TABIRA,Ya-  
sunori) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県 上尾市 原市 1333-2  
三井金属鉱業株式会社内 Saitama (JP). 薩井 慎也  
(KAGEI,Shinya) [JP/JP]; 〒725-0025 広島県 竹原市  
塩町 1丁目 5番 1号 三井金属鉱業株式会社内  
Hiroshima (JP). 井上 秀利 (INOUE,Hidetoshi) [JP/JP];  
〒725-0025 広島県 竹原市 塩町 1丁目 5番 1号 三井  
金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP).(74)代理人: 竹内 三郎, 外 (TAKEUCHI,Saburo et al.); 〒  
105-0001 東京都港区虎ノ門2丁目6番4号 虎ノ門11森  
ビル2階 竹内国際特許事務所内 Tokyo (JP).(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,

/統葉有/

(54) Title: HYDROGEN-OCCLUDING ALLOY

(54)発明の名称: 水素吸蔵合金



A... EQUILIBRIUM PRESSURE (MPa)

B... HYDROGEN OCCLUSION AMOUNT (H/M)

WO 2004/061142 A1

(57) Abstract: A hydrogen-occluding alloy, when used for a battery, exhibits excellent output characteristics and charge acceptance ability, and has little cracks. The alloy is used for large-capacity batteries, particularly those for electric automobiles, hybrid electric automobiles, and other high output applications. A hydrogen-occluding alloy is characterized in that the alloy changes its phase with the change in a hydrogen occlusion amount (H/M), and is in a single-phase state or a state approximate to the single-phase state when the hydrogen occlusion amount (H/M) is in a range of 0.3 - 0.7 or of 0.4 - 0.6.

/統葉有/



DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

(57) 要約: 電池に用いたときに出力特性や充電受入性が良好であり、また割れが少なく、特にハイブリッド電気自動車及び高出力用等の大型電池に用いられる水素吸蔵合金を提供する。水素吸蔵量 (H/M) の変化に伴って相変化を有する水素吸蔵合金であって、上記水素吸蔵量 (H/M) が 0.3 ~ 0.7 あるいは 0.4 ~ 0.6 の領域において単相あるいは単相近似状態であることを特徴とする水素吸蔵合金とした。

## 明細書

## 水素吸蔵合金

## 技術分野

本発明は、水素吸蔵合金に関し、詳しくは電池に用いたときに出力特性や充電受入性が良好であり、また割れが少なく寿命特性が良好である水素吸蔵合金に関する。

## 背景技術

近年、ニッケルーカドミウム蓄電池に代わる高容量アルカリ蓄電池として、水素吸蔵合金を負極に用いたニッケルー水素蓄電池（二次電池）が注目されている。

ニッケルー水素電池は、現在すでに、小型又は携帯型の各種機器類に民生用電源として用いられるのみならず、電気自動車（EV：Electric Vehicle）、ハイブリッド電気自動車（HEV：Hybrid Electric Vehicle；電気モーターと内燃エンジンという2つの動力源を併用した自動車）等に用いられる大型電池への適用が実用化に至っている。

ニッケルー水素電池の負極に用いられる水素吸蔵合金として開発されている主な合金系は、 $\text{LaNi}_5$ 等の $\text{CaCu}_5$ 型の結晶構造を有する $\text{AB}_5$ 型水素吸蔵合金、 $\text{ZrV}_{0.4}\text{Ni}_{1.5}$ 等のラーベス相構造を有する $\text{AB}_2$ 型水素吸蔵合金が挙げられる。近年においては、実用電池として $\text{AB}_5$ 型水素吸蔵合金が主流となっている。

$\text{AB}_5$ 型水素吸蔵合金としての $\text{LaNi}_5$ は電極寿命が短く、実用に耐える製品とはなり得ない。そこで、 $\text{La}$ に代えて希土類元素の混合物であるMm（ミッショメタル）を用い、さらに $\text{Ni}$ の一部を $\text{Co}$ で置換した水素吸蔵合金は耐食性が改善されている。

そして、 $AB_6$ 型水素吸蔵合金として最も汎用されている組成は、 $Ni$ の一部をさらに $Mn$ と $Al$ で置換した $Mm-Ni-Co-Mn-Al$ 系の水素吸蔵合金である（例えば特開2001-40442号公報及び特開2001-348636号公報参照）。

しかし、従来用いられている $AB_2$ 型及び $AB_6$ 型の水素吸蔵合金にあっては、長期に亘って高出力は得られず、特に電気自動車やハイブリッド電気自動車等の大型電池への適用には充分ではない。また水素吸蔵合金に割れが生じてしまうという問題もある。

### 発明の開示

本発明の目的は、電池に用いたときに出力特性や充電受入性が良好であり、また割れが少なく、寿命特性が良好である、特に電気自動車、ハイブリッド電気自動車及び高出力用等の大型電池に用いられる水素吸蔵合金を提供することにある。

本発明者らは、検討の結果、上記電気自動車、ハイブリッド電気自動車及び高出力用等の大型電池の水素吸蔵量の主な使用領域で、単相あるいは単相近似状態を呈する水素吸蔵合金が上記目的を達成し得ることを知見した。

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、水素吸蔵量（ $H/M$ ）の変化に伴って相変化を有する水素吸蔵合金であって、上記水素吸蔵量（ $H/M$ ）が $0.3 \sim 0.7$ あるいは $0.4 \sim 0.6$ の領域において単相あるいは単相近似状態であることを特徴とする水素吸蔵合金を提供するものである。

本発明の水素吸蔵合金は、電池に用いたときに一定の範囲において出力特性や充電受入性が良好であり、また割れが少ないとから、特に電気自動車、ハイブリッド電気自動車及び高出力用等の大型電池の負極としての用途に好適である。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の水素吸蔵合金の PCT (水素吸放出特性) 曲線である。

図 2 は、比較水素吸蔵合金の PCT (水素吸放出特性) 曲線である。

図 3 は、比較水素吸蔵合金の PCT (水素吸放出特性) 曲線である。

図 4 は、図 3 に示す PCT 曲線の各水素吸蔵量の X 線プロファイルを示す図である。

図 5 は、比較例 1 における水素吸蔵合金量に対する  $\beta$  相の含有割合を示すグラフである。

図 6 は、実施例 1 における水素吸蔵合金量に対する  $\beta$  相の含有割合を示すグラフである。

図 7 は、実施例 2 における水素吸蔵合金量に対する  $\beta$  相の含有割合を示すグラフである。

図 8 は、実施例 3 における水素吸蔵合金量に対する  $\beta$  相の含有割合を示すグラフである。

図 9 は、実施例 4 における水素吸蔵合金量に対する  $\beta$  相の含有割合を示すグラフである。

図 10 は、実施例 5 における水素吸蔵合金量に対する  $\beta$  相の含有割合を示すグラフである。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の水素吸蔵合金は、水素吸蔵量 ( $H/M$ ) の変化に伴って相変化を有する水素吸蔵合金である。例えば水素吸蔵量の増加に伴って、 $\alpha$  相  $\rightarrow$   $\alpha$  相と  $\beta$  相の混在相  $\rightarrow$   $\beta$  相と相変化する水素吸蔵合金である。従って、アモルファスのような相変化を有しない水素吸蔵合金は含まれない。ここでいう  $\alpha$  相とは水素が合金中に固溶した構造をもった相であり、 $\beta$  相とは  $\alpha$  相とは違った結晶構造をもった相のことを言っているのであり、いわゆる水素化物相のことではなく、別の固溶体相である。

具体的には実施例 1 の場合は、 $\alpha$  相は六方晶構造を有する固溶体相、 $\beta$  相は六方晶構造あるいは三方晶構造を有する固溶体相を意味する。

本発明の水素吸蔵合金は、電気自動車、ハイブリッド電気自動車及び高出力用等の大型電池の水素吸蔵量の主な使用領域、すなわち水素吸蔵量 ( $H/M$ ) 0.3 ~ 0.7、あるいは水素吸蔵量 ( $H/M$ ) 0.4 ~ 0.6 の領域において、単相あるいは単相近似状態を呈するものである。

ここでいう単相とは、单一な固溶体のことであるが、100%である必要はなく、80%以上が単相であればよい。また、単相近似状態とは、60%以上が単相である状態を意味する。

単相が60%以上、好ましくは80%以上であれば、電気自動車やハイブリッド電気自動車 (HEV) での高出力充電あるいは放電時に、合金が結晶構造変化することなく水素を貯蔵あるいは放出することができ、しかも合金が割れないから、寿命が良好であるばかりか、相変化のエネルギーも要さないため、活性及び出力特性が良好となる。

他方、単相の割合が60%を下回ると、電気自動車やハイブリッド電気自動車、高出力ニッケル-水素二次電池の負極として必要な活性及び低温での出力特性といった面で劣ることになる。例えば、後述する実施例 1 ~ 5 と比較例 1 を比較してみると、比較例 1 は、実施例 1 ~ 5 に比べ、活性度、及び低温での出力特性を表すパルスの値が低い値を示している。

上記について図面に基づいて説明する。図 1 は、本発明の水素吸蔵合金の PCT (水素吸放出特性) 曲線であり、図 2 は、比較水素吸蔵合金の PCT (水素吸放出特性) 曲線である。

図 1において、本発明の水素吸蔵合金は、水素吸蔵量の増加に伴って、 $\alpha$  相から  $\alpha$  相と  $\beta$  相の混在相に変化する。この混在相は水素吸蔵量が 0.10 ~ 0.30 の領域である。さらに水素吸蔵量の増加に伴って、水素吸蔵合金は、 $\alpha$  相と  $\beta$  相の混在相から  $\beta$  相に変化する。この  $\beta$  相は 0.30 以上で出現し、少なくとも 0.30 ~ 0.70 の領域に存在する。

一方、図2において、比較水素吸蔵合金は、上記した本発明の水素吸蔵合金と同様に、 $\alpha$ 相から $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混在相に変化する。この混在相は水素吸蔵量が0.40～0.55の領域である。さらに水素吸蔵量の増加に伴って、水素吸蔵合金は、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混在相から $\beta$ 相に変化する。この $\beta$ 相は0.55以上である。従って、水素吸蔵量が0.30～0.70の領域では、 $\alpha$ 相と $\beta$ 相との混在相と $\beta$ 相の領域が併存することになる。

図2に示されるような実施したものの中で代表的な比較水素吸蔵合金のPCT曲線とX線プロファイルを図3及び図4に各々示す。

図4に図示されるように、図3の<00>、<01>、<03>においては $\alpha$ 相のみが存在し、<08>においては $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混在相が存在し、<12>、<19>においては $\beta$ 相のみが存在する。つまり、この比較水素吸蔵合金では、水素吸蔵量が0.4(上記<08>)では $\alpha$ 相と $\beta$ 相の混在相が存在することになる。

特定使用領域、例えば $H/M=0.4 \sim 0.6$ において、単相或いは单相近似状態であるか否かの判断は、図5～図8に示されるように水素吸蔵合金量に対する $\beta$ 相の含有割合を示すグラフを描き、当該特定使用領域における $\beta$ 相の変化割合を考察して判断することもできるが、次のようにして判断することができる。

すなわち、 $H/M=0.4$ における $\beta$ 相割合( $R\beta_{0.4}$ )と、 $H/M=0.6$ における $\beta$ 相割合( $R\beta_{0.6}$ )とを求め、 $R\beta_{0.6}$ に対する $R\beta_{0.4}$ の比率( $R\beta_{0.4}/R\beta_{0.6}$ )が1に近ければ相変化が少なく単相状態に近いと判断できるから、 $R\beta_{0.4}/R\beta_{0.6}=0.6$ 以上であれば単相近似状態と判断することができ、又、 $R\beta_{0.4}/R\beta_{0.6}=0.8$ 以上であれば単相である、と判断することができる。 $H/M=0.3 \sim 0.7$ の領域においても同様である。

なお、 $\beta$ 相の割合は、後述するように、In-situ XRD装置を用いてX線回折パターンを求め、その結果をリートベルト解析することによって求めることができる。

本発明の水素吸蔵合金を製造するには、合金組成を厳密に特定し、かつ鋳造条件や熱処理条件等の製造条件を合金組成に合わせて選択、制御することによって得られる。具体的には、一般式  $MmNi_aMn_bA_1cCo_d$  (式中、Mmはミッショメタル、 $3.7 \leq a \leq 4.7$ 、 $0.3 \leq b \leq 0.65$ 、 $0.2 \leq c \leq 0.5$  好ましくは $0.2 \leq c \leq 0.3$ 、 $0 < d \leq 0.4$ 、 $4.9 \leq a + b + c + d \leq 5.5$ ) で表される水素吸蔵合金、例えば、Mm (La 20重量%)  $Ni_{4.07}Mn_{0.36}A_1_{0.32}Co_{0.40}$ 、Mm (La 20重量%)  $Ni_{4.30}Mn_{0.50}A_1_{0.35}Co_{0.15}$ 、Mm (La 20重量%)  $_{1.01}Ni_{4.2}Mn_{0.50}A_1_{0.30}Co_{0.30}$ 、Mm (La 20重量%)  $Ni_{4.35}Mn_{0.50}A_1_{0.35}Co_{0.10}$ などの合金組成のものを一定条件の鋳型鋳造法によって製造し、さらに一定条件で熱処理した水素吸蔵合金等が挙げられる。

本発明の水素吸蔵合金は、水素吸蔵量が一定の範囲において単相あるいは単相近似状態を呈することから、この範囲で電池に用いたときの出力特性や充電受入性が良好であり、また割れが少ないとから、特に好ましく電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の大型電池の負極に用いることができる。特に出力特性に関しては、水素吸蔵量が一定の範囲において、 $\beta$ 相の割合が大きければ大きいほど、出力にとってメリットになることも知見した。

### 実施例

以下、本発明を実施例等に基づき具体的に説明する。

#### [比較例1]

Mm、Ni、Mn、A1及びCoを合金組成でMm (La 11重量%)  $Ni_{3.55}Mn_{0.40}A_1_{0.30}Co_{0.75}$  (AB<sub>5.00</sub>) となるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、 $10^{-4}Torr$  以下まで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解した後、鋳型に流し込み、1430°Cで鋳造を行

い、合金を得た。さらに、この合金をアルゴンガス雰囲気中で、1060°C、3時間熱処理を行い、水素吸蔵合金を得た。

[実施例1]

Mm、Ni、Mn、Al及びCoを合金組成でMm (La 20重量%) Ni<sub>4.07</sub>Mn<sub>0.36</sub>Al<sub>0.32</sub>Co<sub>0.40</sub> (AB<sub>5.15</sub>) となるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、10<sup>-4</sup>Torr以下まで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解した後、鋳型に流し込み、1430°Cで鋳造を行い、合金を得た。さらに、この合金をアルゴンガス雰囲気中で、1080°C、3時間熱処理を行い、水素吸蔵合金を得た。

[実施例2]

Mm、Ni、Mn、Al及びCoを、合金組成でMm (La 20重量%) Ni<sub>4.01</sub>Mn<sub>0.50</sub>Al<sub>0.30</sub>Co<sub>0.30</sub> となるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、10<sup>-4</sup>Torr以下まで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解した後、鋳型に流し込み、1420°Cで鋳造を行い、合金を得た。さらに、この合金をアルゴンガス雰囲気中で、1060°C、5時間熱処理を行い、水素吸蔵合金を得た。

[実施例3]

Mm、Ni、Mn、Al及びCoを、合金組成でMm (La 20重量%) Ni<sub>4.35</sub>Mn<sub>0.50</sub>Al<sub>0.35</sub>Co<sub>0.10</sub> となるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、10<sup>-4</sup>Torr以下まで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解した後、鋳型に流し込み、1460°Cで鋳造を行い、合金を得た。さらに、この合金をアルゴンガス雰囲気中で、1080°C、9時間熱処理を行い、水素吸蔵合金を得た。

[実施例4]

Mm、Ni、Mn、Al及びCoを、合金組成でMm (La 20重量%) Ni<sub>4.30</sub>Mn<sub>0.50</sub>Al<sub>0.35</sub>Co<sub>0.15</sub> となるように、各水素吸蔵合金

原料を秤量、混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、 $10^{-4}$  Torr 以下まで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解した後、鋳型に流し込み、 $1440^{\circ}\text{C}$ で鋳造を行い、合金を得た。さらに、この合金をアルゴンガス雰囲気中で、 $1080^{\circ}\text{C}$ 、10時間熱処理を行い、水素吸蔵合金を得た。

[実施例 5]

Mm、Ni、Mn、Al 及びCoを合金組成でMm (La 20重量%) Ni<sub>4.07</sub>Mn<sub>0.36</sub>Al<sub>0.32</sub>Co<sub>0.40</sub> (AB<sub>5.15</sub>) となるように、各水素吸蔵合金原料を秤量、混合し、その混合物をルツボに入れて高周波溶解炉に固定し、 $10^{-4}$  Torr 以下まで真空状態にした後、アルゴンガス雰囲気中で加熱溶解した後、 $1450^{\circ}\text{C}$ で回転数 1500 rpm で回転してあるCu製水冷ロールに鋳湯し、溶湯を冷却飛散させて、鱗片状の水素吸蔵合金を得た。さらに、この合金をアルゴンガス雰囲気中で、 $1080^{\circ}\text{C}$ 、3時間熱処理を行い、水素吸蔵合金を得た。

比較例 1 及び実施例 1～5 の各水素吸蔵合金の水素吸蔵合金量に対する  $\beta$  相の含有割合を示すグラフを図 5～図 10 に示す。

また、比較例 1 及び実施例 1～5 の各水素吸蔵合金について、H/M = 0.4 における  $\beta$  相割合 ( $R\beta_{0.4}$ ) と、H/M = 0.6 における  $\beta$  相割合 ( $R\beta_{0.6}$ ) とを求め、 $R\beta_{0.6}$  に対する  $R\beta_{0.4}$  の比率 ( $R\beta_{0.4}/R\beta_{0.6}$ ) を算出し、この値を電池特性の値とともに表 1 に示した。

なお、 $\beta$  相の含有割合を求める手段については後述する。

比較例 1 の水素吸蔵合金は、図 5 から明らかなように、水素吸蔵量が 0.3～0.7 の領域において  $\beta$  相の含有割合に急激な増加がみられることから、この領域では  $\beta$  相のみの単相でも、単相近似状態でもないことが判った。

表 1 からも、比較例 1 の水素吸蔵合金は、 $R\beta_{0.4}/R\beta_{0.6} = 0.47$  であることから、水素吸蔵量 0.4～0.6 の領域においては、 $\beta$  相のみの単相でもなく、又、単相近似状態でもないことが認められた。

他方、実施例1の水素吸蔵合金は、図6から明らかなように、水素吸蔵量が0.3～0.7の領域において $\beta$ 相の含有割合はほとんど変化しないことから、この領域では $\beta$ 相のみの単相であることが判った。

また、表1を見ても、実施例1の水素吸蔵合金は、 $R\beta_{0.4}/R\beta_{0.6} = 0.90$ であることから、水素吸蔵量0.4～0.6の領域において、 $\beta$ 相のみの単相を呈することが認められた。

実施例2の水素吸蔵合金は、図7から明らかなように、水素吸蔵量が0.3～0.7の領域において $\beta$ 相の含有割合に急激な増加がみられないことから、この領域では $\beta$ 相の単相近似状態である、と判断することができる。

また、表1を見ると、実施例2の水素吸蔵合金は、 $R\beta_{0.4}/R\beta_{0.6} = 0.73$ であることから、水素吸蔵量0.4～0.6の領域において $\beta$ 相の単相近似状態を呈することが確認できた。

実施例3及び実施例4の水素吸蔵合金は、図8及び図9から明らかなように、水素吸蔵量が0.3～0.7の領域において $\beta$ 相の含有割合に急激な増加がみられないことから、この領域では $\beta$ 相の単相近似状態である、と判断することができる。

また、表1を見ると、実施例3及び実施例4の水素吸蔵合金は、 $R\beta_{0.4}/R\beta_{0.6} = 0.64$ であることから、水素吸蔵量0.4～0.6の領域において $\beta$ 相の単相近似状態を呈することが確認できた。

実施例5の水素吸蔵合金は、図10から明らかなように、水素吸蔵量が0.3～0.7の領域において $\beta$ 相の含有割合はほとんど変化しないことから、この領域では $\beta$ 相のみの単相であることが判った。

また、表1を見ても、実施例5の水素吸蔵合金は、 $R\beta_{0.4}/R\beta_{0.6} = 0.80$ であることから、水素吸蔵量0.4～0.6の領域において、 $\beta$ 相のみの単相を呈することが認められた。

なお、実施例5の水素吸蔵合金は、平成14年12月27日の出願時点では、0.3～0.7の領域において $\beta$ 相の含有割合に急激な増加がみられ、活性度も60%以下と低いために比較例2として記載していた

が、その後繰り返し実験を行った結果当初の測定値は誤りであり、本出願の実施例 5 の測定値が正しいことが判明した。

#### [特性評価]

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 で得られた水素吸蔵合金について、下記に示す方法によって試験セルの作製及び単極特性評価を行った。結果を表 1 に示す。

#### <試験セルの作製>

平均粒径 4.5 ミクロンに調整した水素吸蔵合金粉末を、ニッケル粉末及びポリエチレン粉末と共に所定量混合し、得られた混合粉をプレスして直径 1.5 mm のペレット電極を作製して負極とし、開放型試験セルを作製し、充放電装置に接続した。

#### <単極特性評価>

##### 1) 初期活性化試験

- ・充電 0.2 C - 120% ; 放電 0.2 C - 0.7 V カット
- ・サイクル : 20 サイクル
- ・温度 : 25 °C

##### 2) パルス放電特性

活性化試験終了 20 サイクル後、充電 0.2 C - 120% ; 放電 - 放電深度 50% 0.5 h 休止後、2 C - 10 S の電圧値 (温度 : 0 °C)

##### 3) 活性度

開放型セルにおいて、活性化試験中の 4 ~ 5、16 ~ 17 サイクル目に低温負荷 (0 °C、1 C) を与えた時の放電容量から算出される値。

- ・充電 : 1 C - 120% ; 放電 : 1 C - 0.7 C カット (温度 0 °C)
- ・サイクル : 100 サイクル

(活性度) = (5 サイクル目の放電容量 / 17 サイクル目の放電容量) × 100

##### 4) 寿命試験

- ・充電 : 1 C - 120% ; 放電 : 1 C - 0.7 C カット (温度 25 °C)

- ・サイクル：100サイクル

- ・電極寿命（残存率）

上記寿命試験後、充電0.2C-120%；放電0.2C-0.7Vカット時の放電容量を測定し、活性化試験後の放電容量に対する比を容量残存率とした。

（容量残存率） = (100サイクル後放電容量 / 20サイクル後放電容量) × 100

表1においては、比較例1の残存率を100とした時の指數表示とした。

<表1>

	$\beta$ 相の割合		相対比 $R\beta_{0.4}/R\beta_{0.6}$	単極特性		
	$R\beta_{0.4}$ (H/M=0.4)	$R\beta_{0.6}$ (H/M=0.6)		パルス/V	活性度/%	残存率/%
比較例1	0.47	1.00	0.47	1.10	36	100
実施例1	0.88	0.98	0.90	1.16	81	100
実施例2	0.73	1.00	0.73	1.16	77	100
実施例3	0.59	0.92	0.64	1.16	86	100
実施例4	0.64	1.00	0.64	1.16	83	100
実施例5	0.80	1.00	0.80	1.15	75	100

\*残存率は比較例1を100とした時の値

表1の結果から明らかなように、実施例1～5はいずれも、比較例1に比べて、単極特性（パルス放電特性、活性度）において優れていた。

#### [ $\beta$ 相の存在比率の算出]

実施例1～5及び比較例1で得られた水素吸蔵合金について、下記に示す方法によって $\beta$ 相の存在比率を求めた。

具体的には、粉体X線回折装置（XRD）を用いて各水素吸蔵量のX線回折パターンを求め、それをリートベルト解析することによって $\beta$ 相の存在比率を求めた。

#### 1) MH合金の活性化処理

実施例及び比較例にて製造した水素吸蔵合金（以下「MH合金」という）インゴットを粉碎し、20-32 $\mu$ mに粒度調整した試料を、PCTホルダー中に2g秤量して入れた。

次に、1. 75 MPa の水素圧で MH 合金表面を水素で 2 回洗浄後、3 MPa の水素を導入するようにして活性化処理を 2 回行った。

活性化処理終了後、PCT 装置（自動ジーベルツ装置（鈴木商館製））により、前記 MH 合金粉体 2.0 g に 3 MPa の水素ガスを導入して水素を吸収させ、その後真空引きを行って水素を脱気させる操作を 10 回行った（45°C）。

#### 2) 試料の In-situ XRD 装置への充填

上記の如く 10 回水素吸脱させた試料を、0.3 MPa まで真空引きを行った In-situ XRD 用試料ホルダーに充填し、試料台（チャンバー部）にセットした。

なお、試料は、セットする際にこぼれないように、ベリリウム板、Cu 製の枕木をネジにてしっかりと固定した。

#### 3) 試料ホルダーの In-situ XRD 装置へのセット

試料ホルダーを試料台（チャンバー部）にセットした後、再度真空引きを行って増し締めを行い、次いで  $10^{-4}$  torr 程度引けたのを確認後、さらに  $2 \times 10^{-5}$  torr 以下まで真空排気を行った。

#### 4) 試料の活性化処理

ヒーターの温度設定を 200°C にし、チャンバー部に 3 MPa まで水素を導入し、圧力計のレコーダーにて水素吸収を確認し平衡に達するまで待ち、水素の平衡が確認できたら、XRD にて水素化物のピークを確認した（25-30°C 付近のピーク）。

この操作を 3 ~ 4 回繰り返し、In-situ XRD 装置内での活性化処理を行った。

活性化処理が終わったら、試料から水素を脱気するため、200°C にて 2 時間ヒーター部を加熱し、脱気を行った。

#### 5) 試料部の体積測定

次に、水素ガスでは水素吸収合金が水素を吸収してしまうため、導入ガスを He ガスに切り替えて試料部の体積を測定した。すなわち、He ガスを sieverts 部へ導入し、その時の圧力を記録した（P1）。次に、

チャンバー部の弁を開き、そのときの圧力を記録し（P<sub>2</sub>）、真空排気を行った。以上の操作を3～5回行い、チャンバー部（V<sub>2</sub>）の体積を測定した。

計算方法は、以下の式より算出した。

$$P_1 V_1 = P_2 (V_1 + V_2) \quad \text{ここで、} V_1 \text{は既知の値} (411.5 \text{cc})$$

上記の体積測定が終わったら、反応ガスを水素に切り替え、チャンバー部、Seiverts部の真空引き（ $2 \times 10^{-5}$  torr 以下まで）を行った。

#### 6) In-situ XRDの測定方法

先ず、水素吸蔵前のXRDの測定を行った。XRDの条件は以下の通りである。

- ・ XRD装置 : RIGAKU社製XRD装置
- ・ XRD管球 : Cu
- ・ 測定角度 : 10～100°
- ・ 走査速度 : 1° / min
- ・ 反応ガス : 超高純度水素ガス (7N)

すべてのバルブが閉まっていることを確認し、水素導入バルブにより所定量の水素を導入し、そのときの圧力P<sub>1</sub>、装置の雰囲気温度T<sub>1</sub>を記録した。

次に、MH合金と水素を反応させた。平衡に達したか否かは、圧力計と連動しているレコーダーにて、確かめた。

レコーダーと圧力計にて平衡に達したのを確認した後、XRDを上記条件にて測定を行った。

このような操作をPCT曲線を描きながら、平衡水素圧が0.5MPaになるまで順次測定を実施した。

#### 7) リートベルト解析

上記の如く求めたX線回折パターンを、泉 富士夫氏のリートベルト解析によって $\beta$ 相割合を算出した。

泉 富士夫氏のリートベルト解析の具体的方法については、泉 富士夫著「粉末X線解析の実際」初版、第7章～第11章（p 97～176）、あるいは、<http://homepage.mac.com/fujioizumi>に示されている。

## 請 求 の 範 囲

1. 水素吸蔵量 ( $H/M$ ) の変化に伴って相変化を有する水素吸蔵合金であって、上記水素吸蔵量 ( $H/M$ ) が  $0.3 \sim 0.7$  の領域において単相又は単相近似状態であることを特徴とする水素吸蔵合金。
2. 上記水素吸蔵量 ( $H/M$ ) が  $0.4 \sim 0.6$  の領域である請求項 1 記載の水素吸蔵合金。
3. 水素吸蔵量 ( $H/M$ )  $0.6$  における  $\beta$  相割合 ( $R\beta_{0.6}$ ) に対する、水素吸蔵量 ( $H/M$ )  $0.4$  における  $\beta$  相割合 ( $R\beta_{0.4}$ ) の比率 ( $R\beta_{0.4}/R\beta_{0.6}$ ) が  $0.6$  以上であることを特徴とする請求項 2 に記載の水素吸蔵合金。
4. 電気自動車、ハイブリッド電気自動車用及び高出力用ニッケル-水素二次電池の負極に用いられる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水素吸蔵合金。

1 / 6

Fig.1

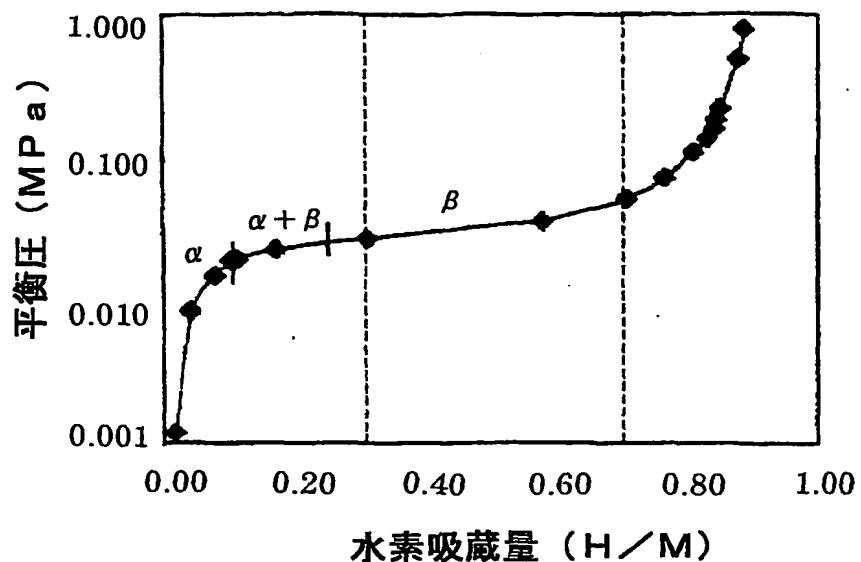
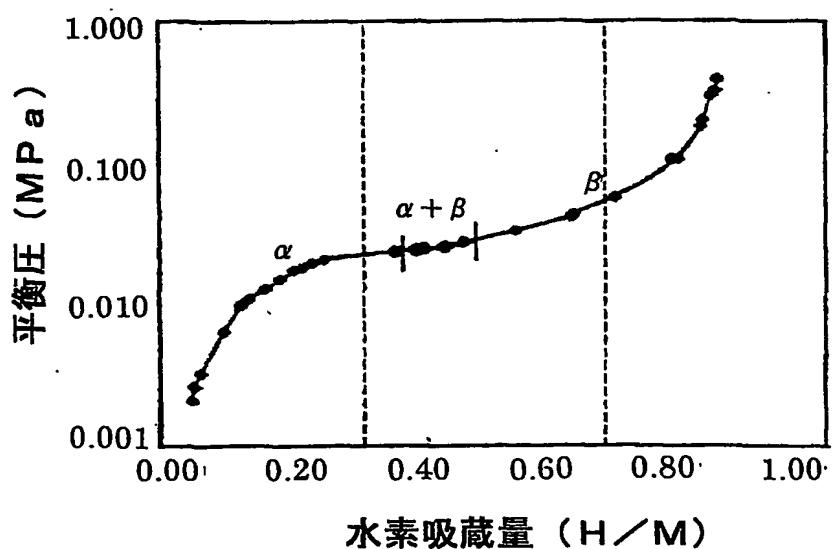
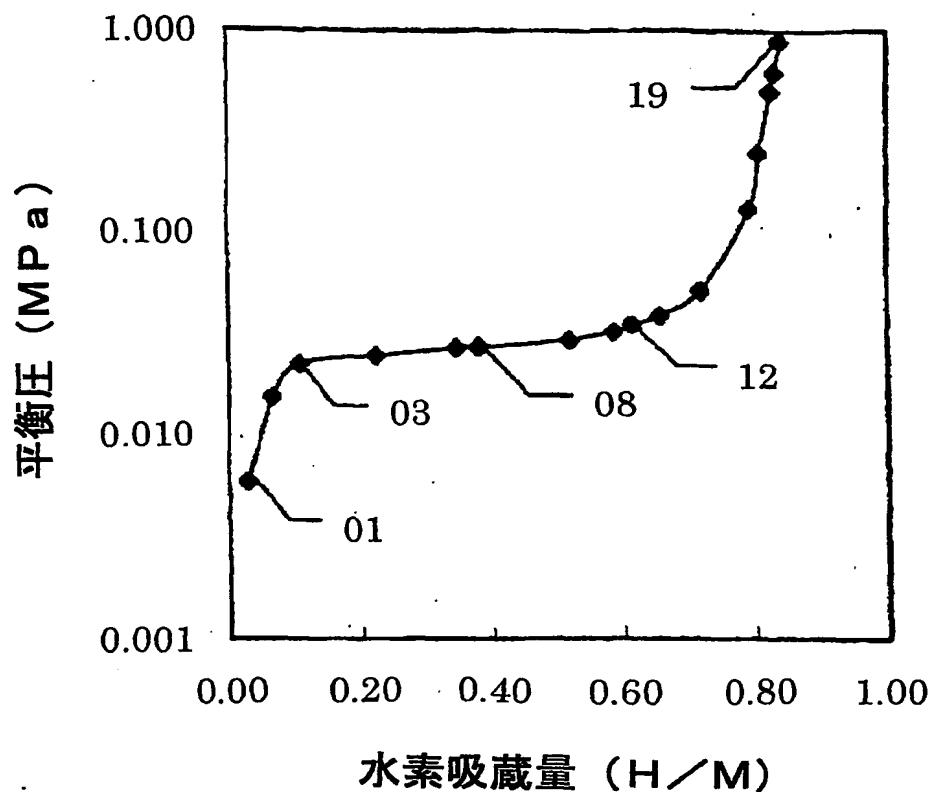


Fig.2



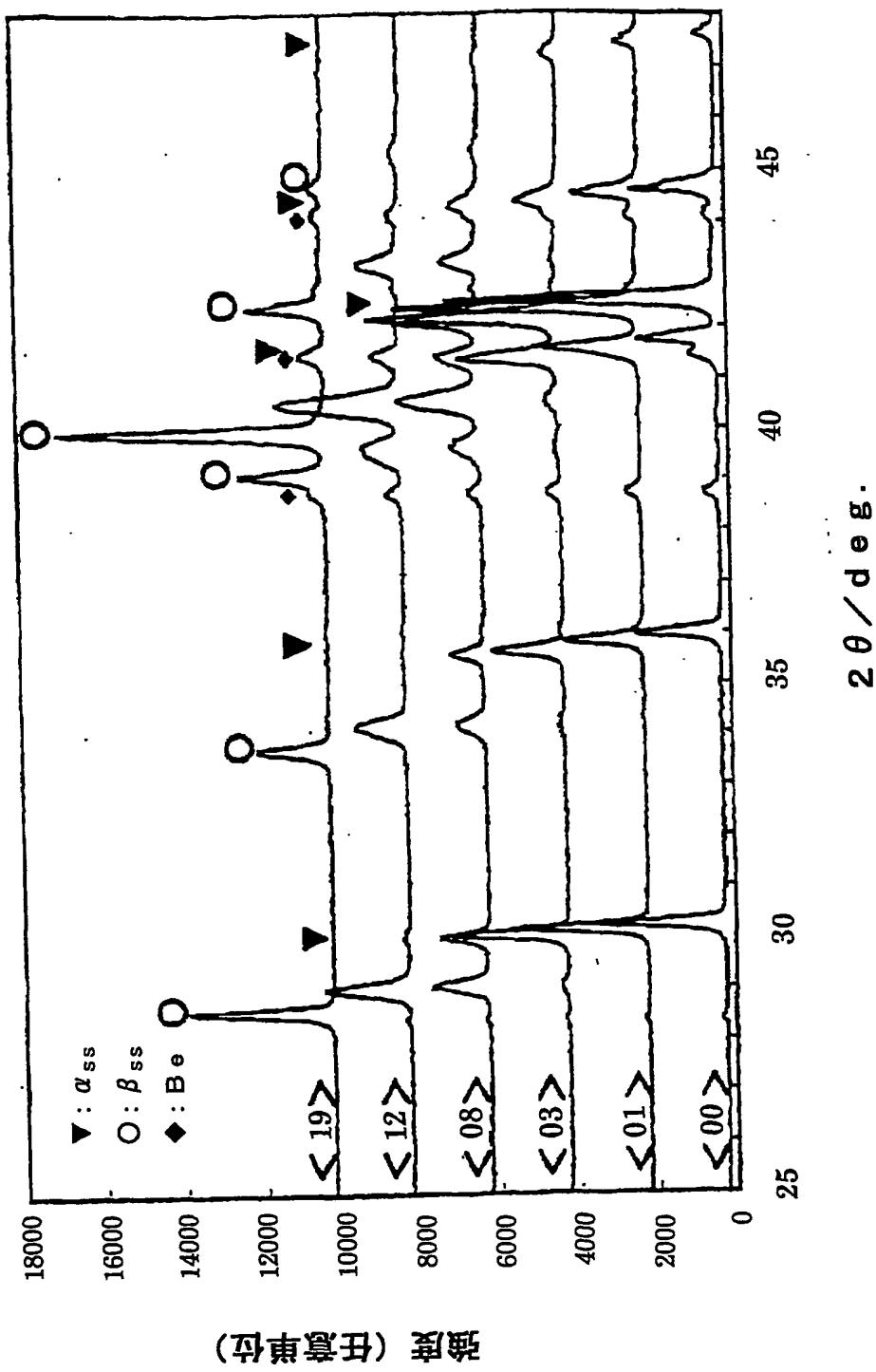
2 / 6

Fig.3



3 / 6

Fig.4



4 / 6

Fig.5

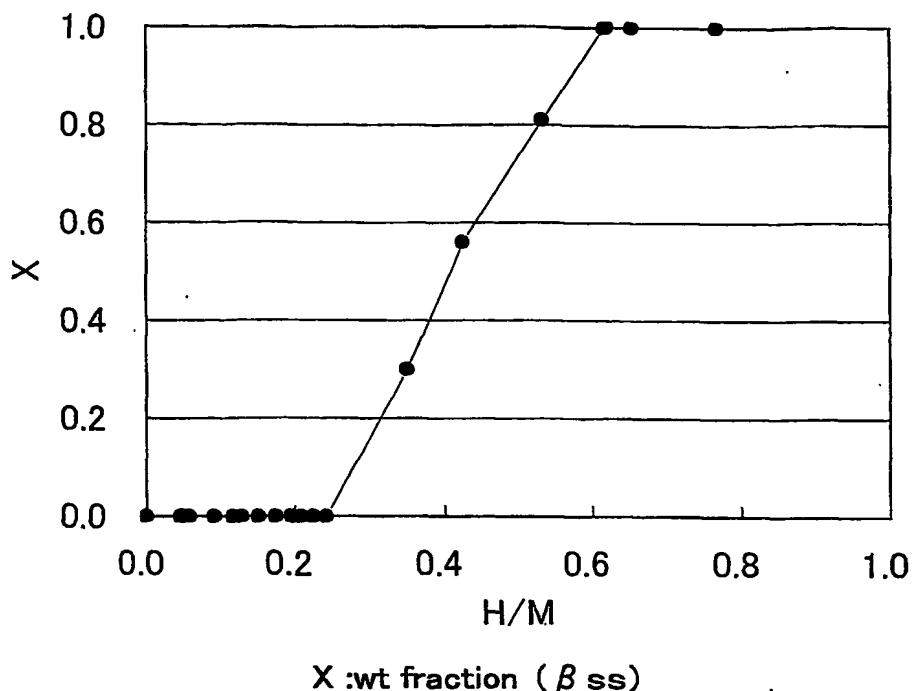
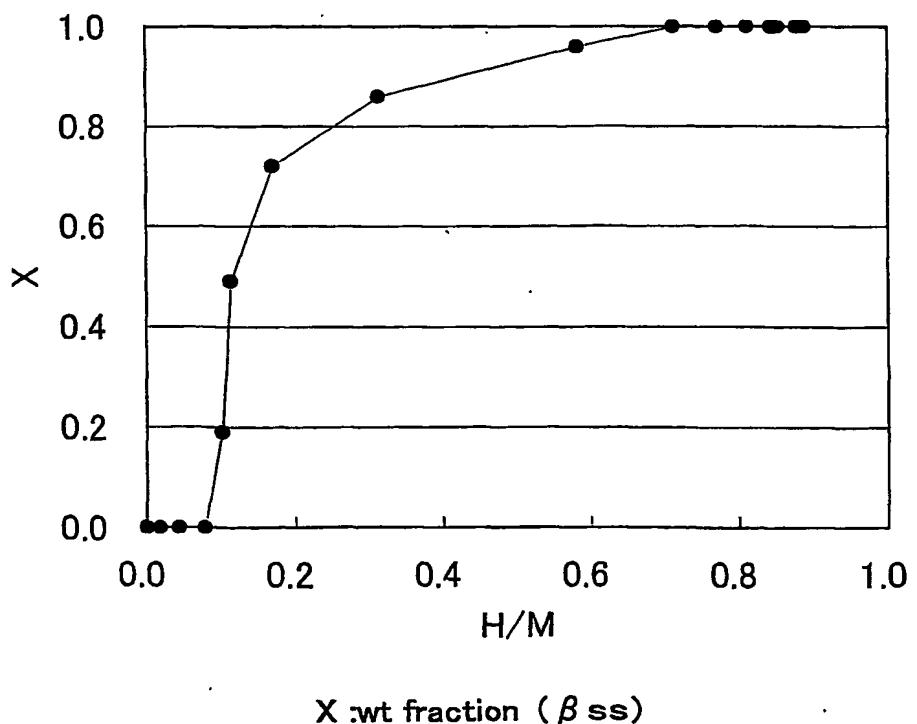


Fig.6



5 / 6

Fig.7

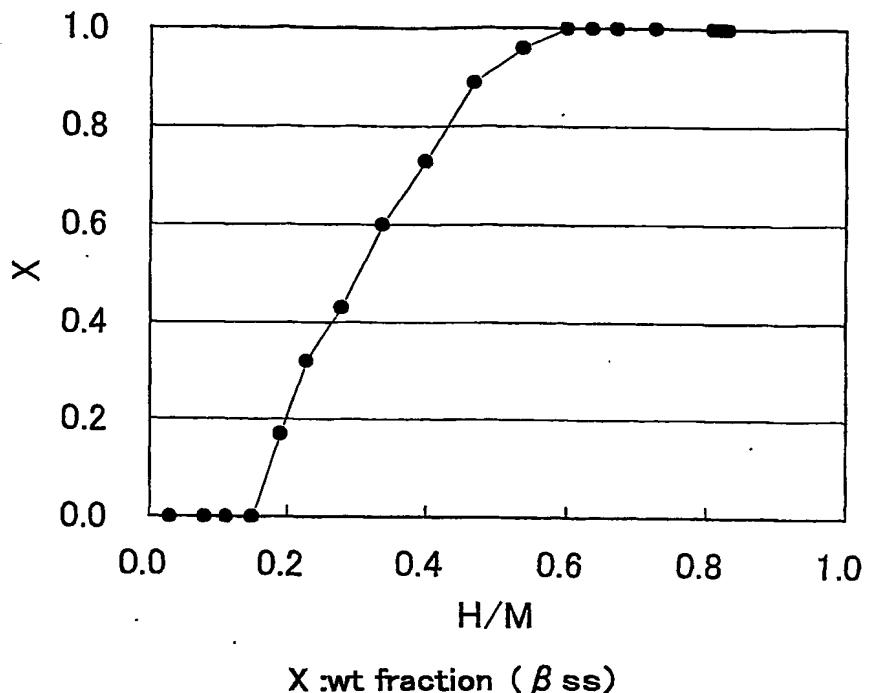
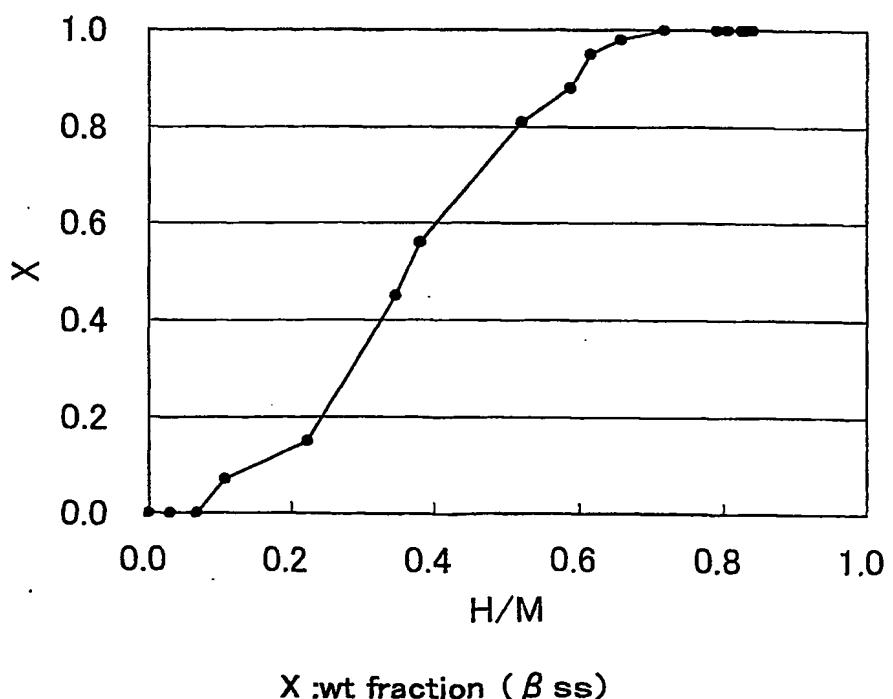


Fig.8



6 / 6

Fig.9

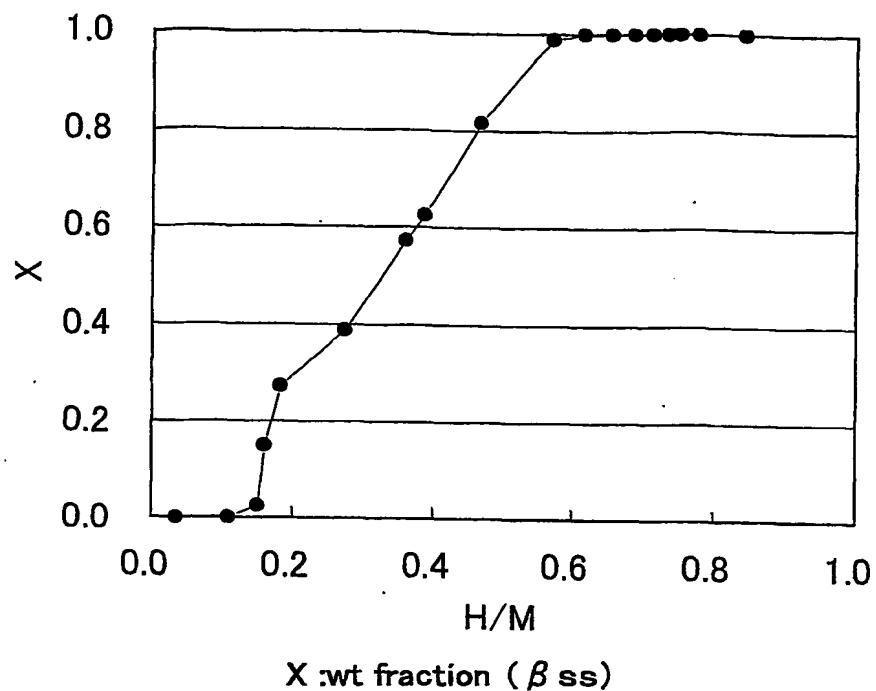
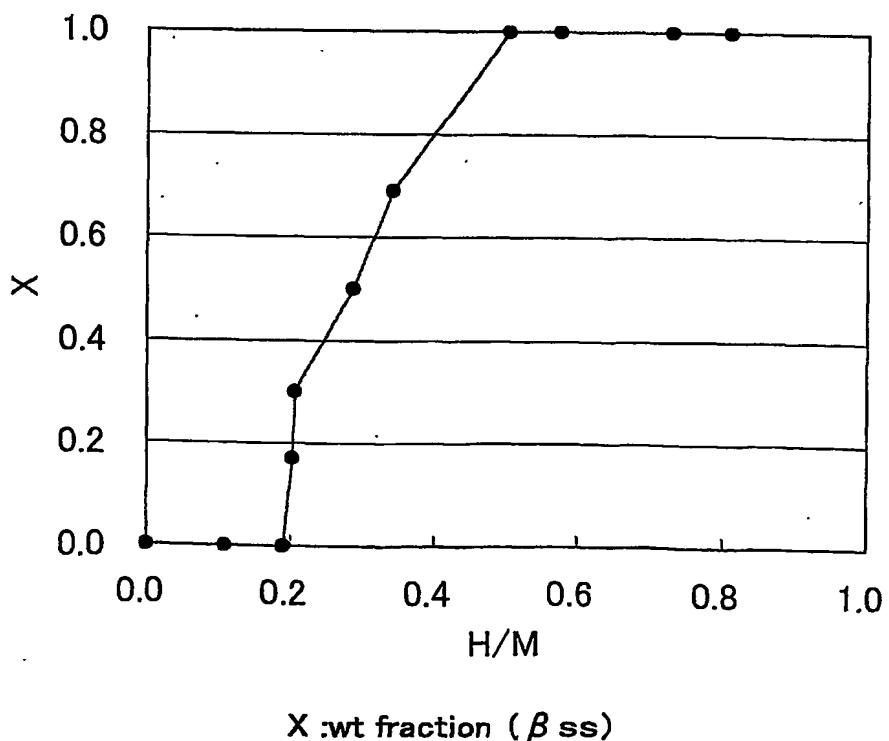


Fig.10



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/17024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C22C19/00, H01M4/38, 4/24.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C22C19/00-19/07, H01M4/38, 4/24-4/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-75347 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 15 March, 2002 (15.03.02), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 6-116665 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 26 April, 1994 (26.04.94), Full text (Family: none)	1-4
A	JP 2002-60865 A (Toyota Industries Corp.), 28 February, 2002 (28.02.02), Full text (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 April, 2004 (02.04.04)Date of mailing of the international search report  
13 April, 2004 (13.04.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No. .

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C22C19/00, H01M 4/38, 4/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C22C19/00-19/07, H01M 4/38, 4/24-4/26

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-75347 A (三井金属鉱業株式会社) 2002. 03. 15, 全文(ファミリーなし)	1-4
A	JP 6-116665 A (三洋電機株式会社) 1994. 04. 26, 全文(ファミリーなし)	1-4
A	JP 2002-60865 A (株式会社豊田自動織機) 2002. 02. 28, 全文(ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

02. 04. 2004

## 国際調査報告の発送日

13. 4. 2004

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

鈴木 育

4K 9154

電話番号 03-3581-1101 内線 3435